

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 juillet 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/057352 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 67/00, G03F 7/00, 7/12, B01D 69/02, 39/16

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00020

(22) Date de dépôt international : 7 janvier 2003 (07.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00118 7 janvier 2002 (07.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

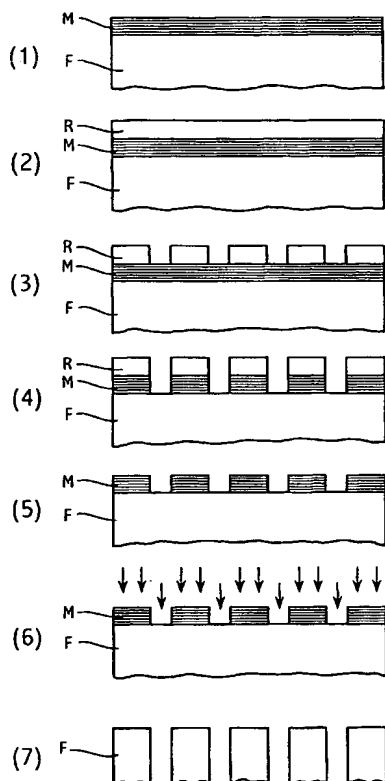
(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LAGARDE, Thierry** [FR/FR]; 1725A, route de Fontagneux, F-38450 Vif (FR). **PELLETIER, Jacques** [FR/FR]; 8, Chemin Du Fort, Le Mûrier, F-38400 Saint Martin D'Hères (FR).

(74) Mandataires : **MARTIN, Jean-Jacques** etc.; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A SHEET COMPRISING THROUGH PORES AND THE APPLICATION THEREOF IN THE PRODUCTION OF MICRONIC AND SUBMICRONIC FILTERS

(54) Titre : PROCÉDE POUR FABRIQUER UNE FEUILLE PRESENTANT DES PORES TRAVERSANTS ET APPLICATION A LA FABRICATION DE FILTRES MICRONIQUES ET SUBMICRONIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a sheet comprising through pores. The inventive method comprises the following steps, consisting in: preparing a sheet having a thickness of between 5µm and a few tens of micrometers which can be etched by means of a lithographic operation; producing a mask on one face of the sheet, said mask having an etching selectivity S of at least 5; depositing a layer of photosensitive resin on the aforementioned mask; creating through pores in the layer of resin by means of photolithography; through etching the mask through the pores in the resin layer; and through anisotropic etching the sheet from the pores in the mask in order to produce pores in the sheet which have a shape factor that is greater than 5. The invention is suitable for use in the production of micronic and submicronic filters.

(57) Abrégé : Le procédé comprend les étapes suivantes : - préparation d'une feuille, d'une épaisseur de 5µm à quelques dizaines de micromètres, apte à être gravée par une opération lithographique; - réalisation sur une face de la feuille d'un masque présentant une sélectivité S de gravure au moins égale à 5; - dépôt sur le masque d'une couche photosensible; - réalisation de pores traversants dans la couche de résine, par photolithographie; - gravure traversante du masque à travers les pores de la couche de résine; - gravure anisotrope traversante de la feuille à partir des pores du masque pour réaliser dans la feuille des pores ayant un facteur de forme supérieur à 5. Application à la fabrication de filtres microniques et submicroniques.

WO 03/057352 A1



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),

brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé pour fabriquer une feuille présentant des pores
traversants et application à la fabrication de filtres
microniques et submicroniques.

L'invention concerne la fabrication de feuilles et de membranes à pores traversants pour la réalisation de
5 filtres microniques et submicroniques à pores cylindriques calibrés, et les feuilles, membranes et filtres ainsi obtenus :

Les domaines d'application de ces filtres recouvrent des techniques très variées comme la filtration de l'air
10 et plus généralement des gaz, la filtration des effluents liquides et en particulier la filtration tangentielle, la filtration des poudres pour leur séparation ou leur calibration.

Ce type de filtre peut trouver des applications en
15 agro-alimentaire, en pharmacie, dans le domaine du traitement des rejets gazeux ou liquides, dans le domaine de la production et de la fourniture de gaz purs exempts de poussière, et plus généralement dans tous les domaines industriels nécessitant des étapes de séparation et de
20 filtration.

D'autres domaines d'applications comme l'optique VUV, UV, visible, IR et les rayons X peuvent aussi être intéressés par la réalisation de réseaux de pores (ou de trous) dans des matériaux diélectriques, composites
25 (cristaux photoniques) ou métalliques.

On réalise actuellement différents types de filtres par des techniques très diverses.

Pour la filtration tangentielle, les filtres les plus couramment utilisés sont des filtres en alumine ou zircone frittée sur support alumine ou graphite. Ils se présentent généralement sous la forme de tubes aux parois poreuses de diamètre de l'ordre du cm et de 10 à 20 cm de long.

Les filtres réalisés en matériaux frittés, bien qu'utilisés à grande échelle, sont relativement coûteux et présentent un certain nombre d'inconvénients et de limitations. En premier lieu, les pores de matériaux frittés ne sont pas rectilignes et sont au contraire très tortueux et leur section varie le long de leur trajet. Cette géométrie des pores entraîne un colmatage très rapide des pores et rend en outre très difficile sinon impossible le décolmatage des filtres par flux inverse. Ensuite, les matériaux frittés présentent généralement une distribution du diamètre moyen des pores répartivement étendue autour de la valeur moyenne.

L'existence d'une telle distribution exclut donc ce type de filtres pour les applications nécessitant une grande sûreté de séparation. Enfin, la rugosité des surfaces, intrinsèque aux matériaux frittés, n'est pas favorable à un bon écoulement des fluides, en particulier en filtration tangentielle. En outre, il apparaît difficile, voire impossible, de modifier la nature physico-chimique des surfaces dans les méandres des pores.

Une autre technique bien connue est la réalisation de films poreux minces en matériaux polymères de type polysulfones obtenus par une attaque chimique préférentielle le long des trajectoires ioniques obtenues

à travers le film en le soumettant dans un accélérateur à un flux d'ions de très haute énergie.

En ce qui concerne la technique utilisant l'attaque chimique préférentielle le long des trajectoires ioniques dans les polysulfones soumis à un bombardement d'ions à haute énergie, les pores ont des trajectoires rectilignes et leur diamètre ne s'écarte que faiblement de leur valeur moyenne (qui dépend de la durée de l'attaque chimique). Cependant, la distribution des pores sur la surface est aléatoire si bien que deux ou plusieurs impacts ioniques voisins peuvent engendrer des pores de diamètres bien supérieurs à celui obtenu à partir d'un impact isolé. Enfin, les films minces de polysulfones sont d'une fragilité extrême, ce qui limite énormément leur champ d'utilisation.

Une autre technique moins connue consiste à réaliser des trous dans une plaque de silicium par gravure plasma du silicium à travers un masque, puis à amincir la plaque jusqu'à ce que les trous débouchent pour former un réseau de pores.

Dans le cas de filtres gravés dans des plaquettes de silicium, les techniques classiques de lithographie et de gravure anisotrope par plasma (cf. par exemple « Anisotropic etching of polymers in SO_2/O_2 plasmas » par Michel Pons, Jacques Pelletier, Olivier Joubert (J. Appl. Phys. 75(9) 1 mai 1994)) permettent d'obtenir un réseau de pores calibrés de grande densité aréolaire. Malheureusement, cette technique présente plusieurs inconvénients et limitations, à savoir, i) la nécessité d'amincir la plaquette (typiquement de $500\mu\text{m}$ à une fraction de μm) afin d'éviter des pertes de charge trop

importantes du flux traversant le filtre ; ii) la limitation du procédé aux dimensions maximales des plaquettes existantes ; iii) le coût exorbitant du matériau de départ (monocristal de grande épaisseur, incompatible avec celui des filtres utilisés dans la filtration industrielle ; iv) la fragilité des filtres réalisés à partir d'un matériau cassant (chocs, contraintes) ; v) l'impossibilité de mettre en forme les filtres obtenus (tubes, scellements) ; vi) la résistance inégale à la corrosion (attaque par les solutions fortement basiques et certains acides).

Un but de l'invention est la réalisation de membranes filtrantes minces comportant des réseaux de pores cylindriques calibrés de grande densité aréolaire

Selon la présente invention, on réalise une membrane filtrante par un procédé qui comprend essentiellement les opérations suivantes :

- A) préparation d'une feuille, d'une épaisseur de $5\mu\text{m}$ à quelques dizaines de micromètres, apte à être gravée par une opération lithographique ;
- B) réalisation sur une face de la feuille d'un masque présentant une sélectivité S de gravure au moins égale à 5, la sélectivité S étant définie comme le rapport de la vitesse de gravure VF du matériau de la feuille à la vitesse de gravure VM du masque ;
- C) dépôt sur le masque d'une couche de résine photosensible ;
- D) réalisation de pores traversants dans la couche de résine, par photolithographie, selon la configuration de pores à réaliser ;

E) gravure traversante du masque à travers les pores de la couche de résine ;

5 F) gravure anisotrope traversante de la feuille à travers les pores du masque pour réaliser dans la feuille des pores ayant un facteur de forme supérieur à 5, le facteur de forme étant défini comme le rapport de la profondeur des pores à leur diamètre.

10 Dans des modes de réalisation préférés, le procédé comprend encore une ou plusieurs des opérations suivantes :

- le procédé comprend un découpage de la feuille en membranes individuelles ;
- on utilise une feuille en matériau métallique ;
- 15 -la réalisation de pores dans la couche de résine est obtenue par transfert par interférences d'une image de la configuration de pores ;
- la résine photosensible constitue également le masque ;
- 20 -l'une au moins des opérations de gravure est réalisée dans un plasma.

Si la rugosité de la feuille est trop importante pour l'opération lithographique, sa surface doit subir des traitements préalables de polissage chimique ou
25 électrochimique.

Pour la réalisation d'un filtre, la feuille ou la membrane découpée dans la feuille est utilisée à plat ou roulée en tube, et fixée à un support, de façon en soi connue.

Certaines des opérations peuvent être réunies en une seule étape ou peuvent comporter plusieurs étapes, par exemple la réalisation de couches successives.

La feuille de départ, de préférence en matière
5 métallique, peut se présenter sous forme d'une feuille de grandes dimensions ou d'un rouleau. En variante, la feuille est en matériau polymère ou composite, ou est recouverte d'un film métallique.

Le masque est réalisé par tout moyen en soi connu.

10 Le carbone peut avantageusement être utilisé comme masque de pulvérisation car il présente généralement un rendement de pulvérisation bien plus faible que celui des métaux.

La réalisation de l'image est obtenue par dépôt d'une
15 couche de résine (photosensible, électrosensible, sensible aux rayons X, etc) et insolation de la résine par un flux d'énergie (UV, photons, électrons, rayons X, etc). la résine peut éventuellement faire à la fois office de résine et de masque (cas des résines silylées
20 en plasma d'oxygène).

Pour la réalisation des gravures profondes à facteur de forme très élevé dans un plasma, il est possible d'utiliser :

1) soit des gaz de gravure capables de former, par des
25 réactions chimiques induites par le bombardement ionique, des produits de réaction volatils avec le métal ou les éléments constituant la feuille métallique ou le film. Une condition nécessaire est l'existence de composés volatils stables avec les
30 éléments constituant le film ;

2) soit des gaz peu ou pas réactifs (gaz rares purs ou en mélange) permettant de pulvériser le film par bombardement ionique à forte énergie.

Dans le premier cas, pour obtenir une gravure plasma
5 parfaitement anisotrope on peut mettre en oeuvre :

- a) la gravure cryogénique qui permet de ralentir les cinétiques de gravure chimique spontanée jusqu'à les rendre quasiment nulles ;
- 10 b) la gravure avec passivation latérale des parois à l'aide d'un dépôt protecteur dont la cinétique de gravure chimique spontanée est inférieure à la vitesse de croissance du dépôt protecteur ;
- c) la gravure avec blocage des cinétiques de réaction spontanée par absorption
15 concurrentielle sur les parois d'un élément réactif inhibant les réactions spontanées ;
- d) la gravure avec blocage des cinétiques de réaction spontanée par les effets stériques (cas de la gravure avec les halogènes dont le rayon
20 des atomes varie de façon significative).

Le masque est enlevé après l'opération de gravure, si nécessaire.

Les membranes sont de préférence réalisées dans des feuilles ou dans des films continus (polymères,
25 feuillards métalliques) dont la largeur est de l'ordre du mètre et qui fourniront chacune plusieurs membranes. La fabrication est de préférence réalisée à plat, en ligne, par défilement séquentiel de la feuille, par analogie aux procédés de fabrication collectifs utilisés en micro-
30 électronique. A chaque séquence, la feuille avance d'un cran, d'un poste au poste suivant, chaque poste

correspondant à une opération ou à une sous-opération du procédé de fabrication.

Pour la réalisation d'un filtre tubulaire, la membrane perforée est roulée en cylindre puis soudée bord
5 à bord. De préférence, les zones destinées à la soudure sont exemptes de pores, ce qui nécessite leur protection pendant l'opération de lithographie ou de gravure.

Pour la réalisation d'un filtre plan, la membrane est éventuellement scellée sur un support.

10 Outre un coût de fabrication très faible résultant d'un procédé de fabrication en ligne permettant des cadences élevées, la réalisation de filtres réalisés selon l'invention à partir de membranes minces présentent de nombreux avantages, à savoir :

- 15 a) nombre d'étapes de fabrication réduit (par exemple, pas d'amincissement nécessaire)
- b) possibilité de réaliser des filtres de toutes formes et de toutes dimensions,
- c) bonne tenue mécanique des filtres métalliques,
20 principalement,
- d) bonne résistance à la température pour les filtres réalisés dans des films en métal réfractaire,
- e) bonne résistance à la corrosion en fonction de la composition du filtre,
- 25 f) grande sûreté de séparation due à la parfaite calibration des pores,
- g) la surface des filtres présente une faible rugosité,
- h) le fait que les filtres présentent des pores cylindriques traversants permet un décolmatage très
30 efficace par flux inverse,

- i) l'absence de méandres le long des pores permet d'envisager un traitement efficace de leur surface par un procédé physico-chimique,
- j) la grande densité aréolaire de pores permet de
5 filtrer des flux importants de matière (liquides, gaz, poudres).

L'invention permet de réaliser des filtres à grande densité aréolaire de pores microniques et submicroniques calibrés.

10 Les dimensions des tubes peuvent être identiques à celles des tubes actuels. L'épaisseur des parois peut varier de 5 μm à quelques dizaines de micromètres en fonction du diamètre des pores. En effet, si le diamètre des pores est faible, il est préférable de réduire
15 corrélativement la longueur des pores (et donc l'épaisseur de la membrane) si l'on ne veut pas réduire de façon trop importante la conductance des pores. Toutefois, la réduction de l'épaisseur du film accroît aussi sa fragilité ce qui peut nécessiter l'utilisation
20 de supports ou de renforts mécaniques (grilles, etc).

Pour les applications à la microfiltration, il faut pouvoir disposer d'une gamme étendue de diamètres de pores, depuis le dixième de micromètre ou moins jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Si le diamètre des
25 pores est égal à la distance entre pores, la densité de pores est fixée par le diamètre des pores : 10^8 pores/ cm^2 pour un diamètre de pores de $0,5\mu\text{m}$, 10^6 pores/ cm^2 pour un diamètre de pores de $5\mu\text{m}$, 10^4 pores/ cm^2 pour un diamètre de pores de $50\mu\text{m}$, etc.

30 On a représenté sur le dessin joint :

- en fig. 1, un schéma en coupe verticale et en vue de dessus d'une feuille comportant un réseau de pores, réalisée selon l'invention ;
- en fig. 2, un schéma des étapes successives d'un exemple de mise en oeuvre du procédé de fabrication de l'invention.

Sur la figure 1, la partie supérieure de la figure est une coupe verticale d'une partie d'une feuille comportant un réseau de pores et la partie inférieure de la figure est une vue de dessus partielle de la feuille.

A titre d'exemple, la feuille est une feuille métallique par exemple une feuille de molybdène de 10 micromètres d'épaisseur, les pores forment un réseau carré, ont un diamètre de 0,5 micromètre, une profondeur de 10 micromètres (soit un facteur de forme de 20) et sont espacés de 0,5 micromètres, soit une densité aréolaire de 10^8 pores/cm².

On a fabriqué le réseau en réalisant les étapes suivantes (figure 2) :

- (1) dépôt sur la feuille F d'un masque M constitué par une couche d'aluminium de 1 micromètre d'épaisseur ;
- (2) dépôt sur le masque d'une couche R d'une résine photosensible d'une épaisseur de 1,2 micromètres ;
- (3) transfert par interférences de l'image du réseau de pores dans la résine R et développement de la résine par une technique de la microélectronique ;

(4) gravure du masque au travers des pores de la couche de résine par un gaz contenant du chlore, du brome ou de l'iode ;

5 (5) enlèvement de la résine résiduelle (facultatif) ;

(6) gravure anisotrope du film F par un gaz à base de fluor au travers des pores du masque ;

(7) enlèvement du masque (facultatif).

10 Chaque opération est réalisée alors que la feuille est arrêtée à un poste d'une suite de postes à travers lesquels la feuille est déplacée par à-coups.

Eventuellement, plusieurs opérations sont réalisées successivement en un même poste.

15 La feuille est ensuite découpée en fonction des dimensions des filtres pour fournir une ou plusieurs membranes, et les membranes sont fixées à des supports permettant l'utilisation des membranes comme filtres.

L'invention n'est pas limitée à cet exemple de réalisation, donné uniquement à titre illustratif.

20

25

30

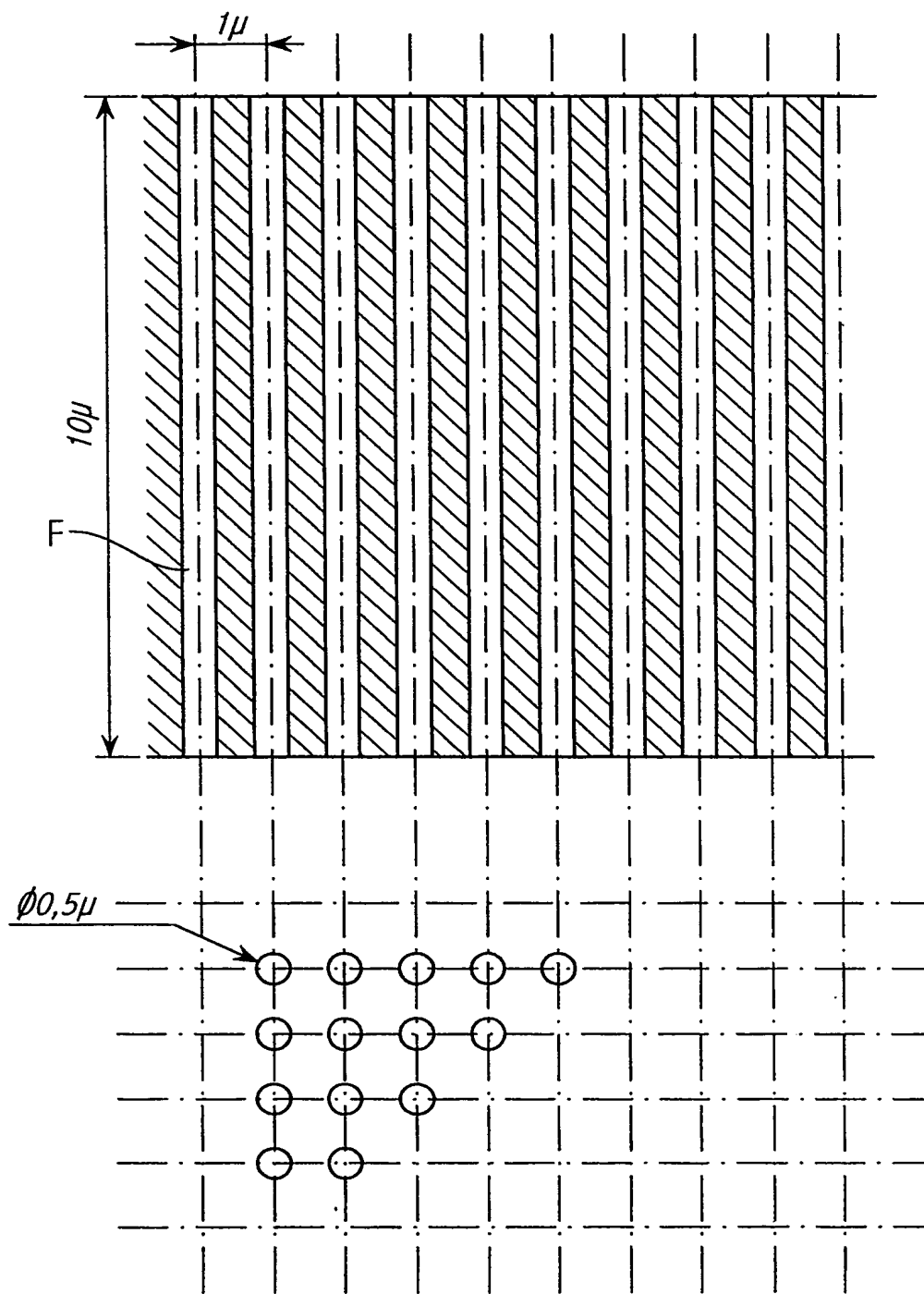
REVENDICATIONS

1. Procédé pour fabriquer une feuille présentant des pores traversants, qui comprend les opérations
5 suivantes :
- A) préparation d'une feuille, d'une épaisseur de $5\mu\text{m}$ à quelques dizaines de micromètres, apte à être gravée par une opération lithographique ;
- 10 B) réalisation sur une face de la feuille d'un masque présentant une sélectivité S de gravure au moins égale à 5, la sélectivité S étant définie comme le rapport de la vitesse de gravure VF du matériau de la feuille à la vitesse de gravure VM du masque ;
- 15 C) dépôt sur le masque d'une couche de résine photosensible ;
- D) réalisation de pores traversants dans la couche de résine, par photolithographie, selon la configuration de pores à réaliser ;
- 20 E) gravure traversante du masque à travers les pores de la couche de résine ;
- F) gravure anisotrope traversante de la feuille à partir des pores du masque pour réaliser dans la feuille des pores ayant un facteur de forme supérieur à 5, le facteur de forme étant défini comme le rapport de la
25 profondeur des pores à leur diamètre.
2. Procédé selon la revendication 1 et qui comprend un découpage de la feuille en membranes individuelles.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on utilise une feuille en matériau métallique.
- 30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la réalisation des pores dans la couche de

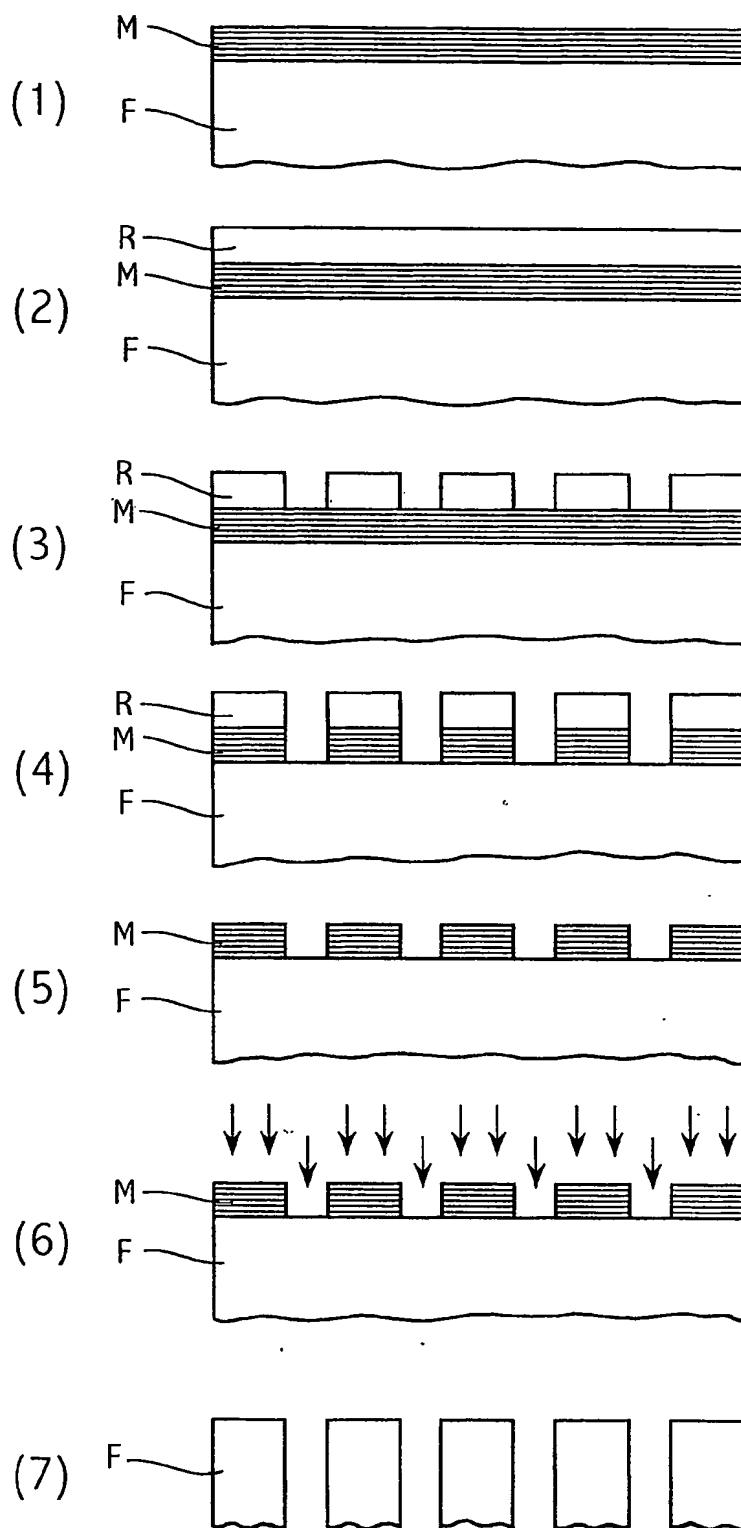
résine est obtenue par transfert par interférences d'une image de la configuration de pores.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel ladite résine constitue également le masque.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'une au moins des opérations de gravure est réalisée dans un plasma.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel les opérations sont réalisées successivement
- 10 au cours d'un défilement séquentiel de la feuille.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 qui comprend une opération de roulage en cylindre de la feuille ou d'une membrane découpée dans la feuille et soudage de ses bords.
- 15 9. Les feuilles ou les membranes à pores traversants fabriquées par un procédé selon l'une des revendications 1 à 8.
10. Les filtres à pores traversants cylindriques calibrés d'un diamètre compris entre le dixième de
- 20 micromètre ou moins et quelques dizaines de micromètres fournis par une feuille ou une membrane selon la revendication 9.
- 25
- 30

1 / 2

FIG.1

2 / 2

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/FR/00020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 G03F7/00 G03F7/12 B01D69/02 B01D39/16
B01D71/02
B01D 67/00, G03F 7/00, 7/12, B01D 69/02, 39/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D G03F B41M B41N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 September 1998 (1998-09-30) & JP 10 158422 A (TOKAI RUBBER IND LTD), 16 June 1998 (1998-06-16) abstract	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0113, no. 57 (C-458), 20 November 1987 (1987-11-20) & JP 62 129106 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 11 June 1987 (1987-06-11) abstract	1
A	US 5 753 014 A (C.J.M.VAN RIJN) 19 May 1998 (1998-05-19) claims	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2003

Date of mailing of the international search report

20/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR/00020

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 985 164 A (W-H. CHU ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) claims -----	1
A	WO 01 41905 A (BAXTER INTERNATIONAL INC.) 14 June 2001 (2001-06-14) claims 66-101 -----	1
A	EP 0 879 635 A (KONINKLIJKE GROLSCH N.V.) 25 November 1998 (1998-11-25) column 6, line 6-34 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Internat Application No

PCT/FR/00020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10158422	A	16-06-1998	NONE
JP 62129106	A	11-06-1987	NONE
US 5753014	A	19-05-1998	NL 9301971 A 01-06-1995 NL 9401260 A 01-06-1995 AU 1414095 A 06-06-1995 EP 0728034 A1 28-08-1996 WO 9513860 A1 26-05-1995
US 5985164	A	16-11-1999	US 5770076 A 23-06-1998 US 5893974 A 13-04-1999 US 5660680 A 26-08-1997 US 5651900 A 29-07-1997 AU 5870796 A 30-12-1996 EP 0831963 A1 01-04-1998 JP 11506696 T 15-06-1999 US 5985328 A 16-11-1999 WO 9640420 A1 19-12-1996 US 6044981 A 04-04-2000 US 5798042 A 25-08-1998 AU 1979995 A 25-09-1995 EP 0749474 A1 27-12-1996 JP 9512250 T 09-12-1997 WO 9524472 A1 14-09-1995 AU 1985595 A 25-09-1995 EP 0764346 A1 26-03-1997 JP 9512955 T 22-12-1997 WO 9524736 A1 14-09-1995 US 6015599 A 18-01-2000 US 5645684 A 08-07-1997 AU 1980195 A 25-09-1995 EP 0749352 A1 27-12-1996 JP 9511439 T 18-11-1997 WO 9524261 A1 14-09-1995 US 5948255 A 07-09-1999
WO 0141905	A	14-06-2001	AU 1944601 A 18-06-2001 BR 0008062 A 06-11-2001 CA 2361930 A1 14-06-2001 CN 1338970 T 06-03-2002 EP 1194216 A1 10-04-2002 WO 0141905 A1 14-06-2001 US 2002162791 A1 07-11-2002
EP 879635	A	25-11-1998	NL 1006118 C2 25-11-1998 EP 0879635 A1 25-11-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00020

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D67/00 G03F7/00 G03F7/12 B01D69/02 B01D39/16
B01D71/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01D G03F B41M B41N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 11, 30 septembre 1998 (1998-09-30) & JP 10 158422 A (TOKAI RUBBER IND LTD), 16 juin 1998 (1998-06-16) abrégé	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0113, no. 57 (C-458), 20 novembre 1987 (1987-11-20) & JP 62 129106 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 11 juin 1987 (1987-06-11) abrégé	1
A	US 5 753 014 A (C.J.M.VAN RIJN) 19 mai 1998 (1998-05-19) revendications	1
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR/98/00020

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 985 164 A (W-H. CHU ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16) revendications -----	1
A	WO 01 41905 A (BAXTER INTERNATIONAL INC.) 14 juin 2001 (2001-06-14) revendications 66-101 -----	1
A	EP 0 879 635 A (KONINKLIJKE GROLSCH N.V.) 25 novembre 1998 (1998-11-25) colonne 6, ligne 6-34 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR/00020

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 10158422	A	16-06-1998	AUCUN
JP 62129106	A	11-06-1987	AUCUN
US 5753014	A	19-05-1998	NL 9301971 A 01-06-1995 NL 9401260 A 01-06-1995 AU 1414095 A 06-06-1995 EP 0728034 A1 28-08-1996 WO 9513860 A1 26-05-1995
US 5985164	A	16-11-1999	US 5770076 A 23-06-1998 US 5893974 A 13-04-1999 US 5660680 A 26-08-1997 US 5651900 A 29-07-1997 AU 5870796 A 30-12-1996 EP 0831963 A1 01-04-1998 JP 11506696 T 15-06-1999 US 5985328 A 16-11-1999 WO 9640420 A1 19-12-1996 US 6044981 A 04-04-2000 US 5798042 A 25-08-1998 AU 1979995 A 25-09-1995 EP 0749474 A1 27-12-1996 JP 9512250 T 09-12-1997 WO 9524472 A1 14-09-1995 AU 1985595 A 25-09-1995 EP 0764346 A1 26-03-1997 JP 9512955 T 22-12-1997 WO 9524736 A1 14-09-1995 US 6015599 A 18-01-2000 US 5645684 A 08-07-1997 AU 1980195 A 25-09-1995 EP 0749352 A1 27-12-1996 JP 9511439 T 18-11-1997 WO 9524261 A1 14-09-1995 US 5948255 A 07-09-1999
WO 0141905	A	14-06-2001	AU 1944601 A 18-06-2001 BR 0008062 A 06-11-2001 CA 2361930 A1 14-06-2001 CN 1338970 T 06-03-2002 EP 1194216 A1 10-04-2002 WO 0141905 A1 14-06-2001 US 2002162791 A1 07-11-2002
EP 879635	A	25-11-1998	NL 1006118 C2 25-11-1998 EP 0879635 A1 25-11-1998